

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 810 159**

②① N° d'enregistrement national : **00 07417**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : H 01 L 29/04, H 01 L 33/00, 21/20

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 09.06.00.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement  
public à caractère scientifique et technologique — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.12.01 Bulletin 01/50.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : SEMOND FABRICE, MASSIES JEAN  
CLAUDE et GRANDJEAN NICOLAS PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ COUCHE EPAISSE DE NITRURE DE GALLIUM OU DE NITRURE MIXTE DE GALLIUM ET D'UN AUTRE METAL, PROCEDE DE PREPARATION, ET DISPOSITIF ELECTRONIQUE OU OPTOELECTRONIQUE COMPRENANT UNE TELLE COUCHE.

⑤⑦ Couche monocristalline, épaisse, sans craquelure, de nitrure de gallium ou de nitrure-mixte de gallium et d'un autre métal, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit substrat étant recouvert d'une couche tampon; dans laquelle au moins une couche d'un matériau présentant un désaccord de paramètre de maille avec ledit nitrure de gallium ou ledit nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est intercalée dans la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

Procédé de préparation de cette couche.

Dispositifs électroniques et optoélectroniques comprenant cette couche.

FR 2 810 159 - A1



COUCHE EPAISSE DE NITRURE DE GALLIUM  
OU DE NITRURE MIXTE DE GALLIUM ET D'UN AUTRE METAL,  
PROCEDE DE PREPARATION,  
ET DISPOSITIF ELECTRONIQUE OU OPTOELECTRONIQUE  
5 COMPRENANT UNE TELLE COUCHE

DESCRIPTION

L'invention concerne les couches épaisses,  
10 monocristallines de nitrure de gallium ou de nitrure  
mixte de gallium et d'un autre métal, ainsi que leur  
procédé de préparation.

L'invention a trait, en outre, aux  
dispositifs électroniques ou optoélectroniques  
15 comprenant de telles couches.

Le domaine technique de l'invention peut  
être défini de manière générale comme celui de la  
préparation de couches de matériaux semi-conducteurs à  
base de nitrures sur un substrat.

20 Les matériaux semi-conducteurs à base de  
nitrures des éléments des groupes III à V du tableau  
périodique occupent et occuperont une place de plus en  
plus importante dans les domaines de l'électronique et  
de l'optoélectronique. Le domaine d'application de ces  
25 matériaux semi-conducteurs à base de nitrures couvre,  
en effet, un large spectre qui s'étend des diodes  
lasers jusqu'aux transistors capables de fonctionner à  
haute fréquence et haute température, en passant par  
les photodétecteurs ultraviolets, les dispositifs à  
30 ondes acoustiques de surface et les diodes  
électroluminescentes (DEL).

Dans ces composants, le substrat le plus couramment utilisé pour la croissance des nitrures est le saphir et, dans une moindre mesure, le carbure de silicium SiC. Ces deux matériaux et notamment le saphir  
5 présentent un certain nombre d'inconvénients.

Les inconvénients du saphir sont qu'il est un isolant électrique et un mauvais conducteur thermique, tandis que les inconvénients du SiC sont qu'il est cher et de qualité variable. Il a donc été  
10 envisagé de les remplacer par le silicium qui possède des avantages évidents, aussi bien d'un point de vue économique que technique par rapport aux deux matériaux précités.

En effet, entre autres propriétés  
15 intéressantes, le silicium est un bon conducteur thermique, et il peut être facilement éliminé par voie chimique.

Par ailleurs, du fait qu'il existe d'ores et déjà une filière technologique sur silicium  
20 parfaitement maîtrisée à l'échelle industrielle, et que son coût est très nettement inférieur à ceux du saphir et du SiC, le silicium est le substrat de choix pour une production de masse à bas coût.

La croissance de nitrures, tels que le  
25 nitrure de gallium, sur des substrats en silicium se heurte aux problèmes dus aux différences importantes existant entre les paramètres de maille et le coefficient de dilatation thermique du substrat et du nitrure. Pour faire croître une couche de nitrure, tel  
30 que le GaN, de bonne qualité, il est donc communément admis qu'il faut, au préalable, déposer sur le substrat

de silicium une fine couche, par exemple, d'AlAs, de SiC ou d'AlN, dite « couche tampon », d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Cette couche recouvre continûment le substrat et permet à la couche de GaN de croître de façon bidimensionnelle. Cependant, du fait du désaccord, mentionné plus haut, du paramètre de maille et du coefficient de dilatation thermique entre le silicium et le GaN, les couches de GaN sur substrat silicium se trouvent en extension. La valeur de cette contrainte extensive, générée lors du refroidissement suivant la croissance, augmente avec l'épaisseur de la couche de nitrure, tel que le GaN, et il se forme des craquelures dans cette couche, au-delà d'une épaisseur critique, généralement supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Par conséquent, les couches de nitrures, telles que les couches de GaN épitaxiées sur un substrat en silicium, sont soit fines et sans craquelures, soit épaisses, mais craquées.

Dans les deux cas, ces couches sont difficilement utilisables.

Le même problème se rencontre dans le cas de la croissance de couches de nitrures, tels que le GaN, sur les substrats en carbure de silicium SiC.

Il est évident qu'en augmentant l'épaisseur de la couche de GaN, on améliore aussi bien les propriétés structurales, optiques, qu'électriques. De ce fait, la préparation de couches de nitrures, notamment de GaN, épaisses, sans craquelures, sur un substrat en silicium, est d'un intérêt fondamental.

Afin d'éliminer les craquelures et de limiter la contrainte extensive des couches de GaN sur silicium, le document de S. A. NIKISHIN, N. N. FALEEV, V. G. ANTIPOV, S. FRANCOEUR, L. GRAVE DE PERALTA, 5 G. A. SERYOGIN, H. TEMKIN, T. I. PROKOFYEVA, M. HOLTZ et S. N. G. CHU, APPL. PHYS. LETT. 75, 2 073 (1999) indique que le mode de croissance de la fine couche tampon d'AlN, déposée sur le substrat de silicium, doit transiter le plus rapidement possible vers un mode de 10 croissance bidimensionnel. Des couches de GaN sans craquelures, d'une épaisseur pouvant aller jusqu'à 2,2  $\mu\text{m}$ , sont ainsi obtenues.

Il s'avère que cette augmentation de l'épaisseur critique d'apparition des craquelures est 15 due à un prétraitement de la surface du substrat de silicium qui consiste à exposer la surface de silicium désoxydée pendant quelques secondes à l'ammoniac avant de déposer une monocouche d'aluminium et de commencer la croissance de la couche tampon d'AlN.

20 En outre, avec ce prétraitement, la croissance de la couche tampon d'AlN transite plus rapidement vers un mode de croissance bidimensionnel.

Cependant, les couches ainsi préparées présentent encore une légère contrainte résiduelle 25 extensive, et au-delà d'environ 2  $\mu\text{m}$ , les couches craquent.

Il existe donc un besoin pour des couches monocristallines épaisses et continues, c'est-à-dire sans craquelures, de nitrure, de gallium et de ses 30 alliages, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans les couches.

Il existe, en outre, un besoin pour un procédé de préparation de telles couches sur un tel substrat, qui soit, entre autres, fiable, simple, reproductible, et peu coûteux.

5 Le but de la présente invention est de répondre, entre autres, à l'ensemble des besoins mentionnés ci-dessus et de fournir une couche et un procédé de préparation qui ne présentent pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des  
10 couches et procédé de l'art antérieur.

Plus précisément, le but de la présente invention est de fournir des couches monocristallines de nitrure de gallium et de ses alliages, qui soient épaisses et exemptes de craquelures.

15 Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par une couche monocristalline, épaisse, sans craquelure, de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, sur un substrat susceptible d'occasionner des  
20 contraintes extensives dans la couche, ledit substrat étant recouvert d'une couche tampon ; dans laquelle au moins une couche d'un matériau présentant un désaccord de paramètre de maille avec ledit nitrure de gallium ou ledit nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est  
25 intercalée dans la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

Par désaccord de paramètre de maille, on entend généralement dans ce cas que le paramètre de maille du matériau de la couche intercalaire est  
30 inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou du nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.



Plus précisément, désaccord de paramètre de maille ne veut pas dire nécessairement que le paramètre de maille de la couche intercalaire est inférieur au paramètre de maille de la couche de nitrure. Mais, dans  
5 le cas présent, et pour le but recherché, quelle que soit la couche intercalaire et quelle que soit la couche de nitrure, le paramètre de maille de la couche intercalaire devra, de préférence, être inférieur à celui de la couche de nitrure.

10 Par couche épaisse, selon l'invention, on entend généralement une couche d'une épaisseur supérieure ou égale à 2  $\mu\text{m}$ , par exemple de 2 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence de plus de 2 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence encore de 3 à 5  $\mu\text{m}$ .

15 Les couches de l'invention se différencient fondamentalement des couches de l'art antérieur en ce sens qu'elles présentent au moins une couche intercalaire présentant un désaccord de paramètre de maille avec le nitrure de gallium ou le nitrure mixte  
20 de gallium et d'un autre métal.

Le désaccord de paramètre de maille est tel que la ou les couche(s) de nitrures supérieure(s) se trouvent en compression pendant la croissance.

Cette compression compense, voire annule,  
25 la contrainte extensive qui se produit lors du refroidissement, et les couches de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal peuvent, à la fois, et de manière totalement surprenante être épaisses et, sans craquelures, en  
30 d'autres termes, continues, sur un substrat susceptible

d'occasionner des contraintes extensives dans la couche.

A la différence des couches du document de NIKISHIN et al., les couches, selon l'invention, comprennent, outre la couche tampon, une autre couche intercalaire, au sein même du matériau de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, qui permet d'éliminer effectivement les craquelures que la couche tampon, seule, ne permet pas d'éviter.

En d'autres termes, la couche intercalaire selon l'invention permet d'augmenter sensiblement l'épaisseur critique d'apparition des craquelures par rapport à l'utilisation de la seule couche tampon.

Cela signifie que la couche intercalaire permet d'imposer une plus forte contrainte compressive qui vient compenser exactement, ou en partie, la contrainte extensive qui s'établit lors du refroidissement. De ce fait, les couches, selon l'invention, ont une épaisseur exempte de craquelures, qui n'a jamais pu être atteinte dans l'art antérieur, puisque, dans le document cité plus haut, l'épaisseur maximum des couches sans craquelures est de seulement 2  $\mu\text{m}$ , alors qu'elle peut atteindre 3  $\mu\text{m}$ , voire plus, c'est-à-dire jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ , selon l'invention.

Avantageusement, les nitrures mixtes de gallium sont choisis parmi les nitrures mixtes de gallium avec l'aluminium ou l'indium.

Le substrat peut être tout substrat utilisé dans ce domaine de la technique, et qui serait susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, mais il s'agit, de préférence, d'un

substrat choisi parmi les substrats en silicium et en carbure de silicium.

Précisément, grâce à l'invention, on dispose maintenant de couches épaisses, sans craquelures sur de tels substrats. Ces substrats présentent, par ailleurs, de nombreux avantages, mais les inconvénients liés aux contraintes générées étaient tels que l'utilisation de tels substrats, malgré ces avantages, était proscrite dans l'art antérieur.

Les substrats en carbure de silicium s'avèrent être particulièrement adaptés aux types de composants que l'on souhaite réaliser avec les nitrures.

Le substrat en silicium est, de préférence, un substrat en silicium orienté suivant le plan (111), de préférence également le silicium est désoxydé.

La couche tampon est, de préférence, une couche d'AlN, de préférence, en outre, cette couche est une couche fine d'une épaisseur généralement de 1 à 10 nm.

La couche intercalaire peut être en un matériau identique ou différent de celui de la couche tampon. Cependant, la couche intercalaire est généralement une couche d'AlN.

L'épaisseur de ladite couche intercalaire est généralement de 100 à 300 nm.

La couche selon l'invention peut comporter de 1 à 5 couches intercalaires.

L'invention concerne aussi un procédé pour la préparation d'une couche monocristalline, épaisse, sans craquelures, de nitrure de gallium ou de nitrure

mixte de gallium et d'un autre métal sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- 5                   a) exposition éventuelle de la surface du substrat chauffé à de l'ammoniac ; ce traitement est effectué dans le cas où le substrat est en silicium ;
- b) dépôt d'une monocouche atomique d'aluminium ;
- 10                  c) dépôt d'une couche tampon ;
- d) croissance d'un dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;
- 15                  e) interruption de la croissance du dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;
- f) croissance d'une couche intercalaire d'un matériau présentant un désaccord de paramètre de maille avec le nitrure de gallium ou le le nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;
- 20                  g) répétition éventuelle des étapes d) à f) ;
- h) poursuite de la croissance du dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal jusqu'à l'épaisseur finale souhaitée de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.
- 25                  i) refroidissement du substrat et de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.
- 30

L'étape fondamentale du procédé selon l'invention, qui le différencie de manière essentielle des procédés de l'art antérieur, est l'étape f).

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, le  
5 fait d'intercaler au moins une couche d'un matériau présentant un désaccord de paramètre de maille avec le nitrure de gallium, c'est-à-dire généralement un paramètre de maille plus petit que le nitrure de gallium ou que le nitrure mixte de gallium dans la  
10 couche de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal compense, voire annule, la contrainte extensive apparaissant lors du refroidissement, par exemple, jusqu'à température ambiante, de ce fait, grâce au procédé de l'invention, on peut préparer des  
15 couches épaisses, sans craquelures, continues, sur un substrat susceptible d'occasionner, d'induire, des contraintes extensives dans la couche.

En effet, le procédé de l'invention, du fait de l'étape supplémentaire qu'il comporte par  
20 rapport aux procédés de l'art antérieur, permet d'imposer une plus forte contrainte compressive que celle créée dans le procédé de l'art antérieur, décrit dans le document de NIKISHIN et al.

Cette contrainte compressive vient  
25 compenser exactement ou en partie la contrainte extensive qui s'établit lors du refroidissement avec, pour conséquence, l'obtention de couches qui peuvent être relaxées et dont l'épaisseur critique d'apparition des craquelures est accrue de manière significative,  
30 comme on l'a indiqué plus haut.

En effet, les couches obtenues, suivant leur épaisseur, ont un état de contrainte différent. Les couches fines, inférieures à  $1\text{ }\mu\text{m}$ , sont relaxées alors que les couches, supérieures à  $1\text{ }\mu\text{m}$ , sont de nouveau en extension, mais elles ne craquent qu'au-delà de  $3\text{ }\mu\text{m}$ .

Il n'était absolument pas prévisible qu'en ajoutant cette étape supplémentaire f) de croissance d'une couche intercalaire aux étapes connues a), b), c), d) du procédé de l'art antérieur, on puisse ainsi surmonter les inconvénients de l'art antérieur.

En effet, en réalisant notamment, en plus du prétraitement de surface a) de l'art antérieur, la croissance d'une couche intercalaire, des couches de grande épaisseur relaxées, ou contraintes, mais non craquées, peuvent être préparées, conformément à l'invention.

En d'autres termes, bien que les étapes a), b), c) et d) du procédé de l'invention soient similaires au procédé de l'art antérieur, mentionné plus haut, la comparaison des valeurs de la contrainte résiduelle et de l'épaisseur maximum réalisable sans craquelure, qui est généralement de  $3\text{ }\mu\text{m}$  ou plus, dans le cas du présent procédé, contre  $2\text{ }\mu\text{m}$  dans l'art antérieur, démontre que l'étape supplémentaire du procédé de l'invention joue un rôle essentiel, décisif, pour augmenter la contrainte compressive et compenser davantage l'extension qui se produit lors du refroidissement.

En outre, le procédé selon l'invention est simple, fiable et reproductible, ainsi, à titre

d'exemple, il a été montré que la reproductibilité du procédé était de 100 % pour une vingtaine de couches réalisées.

Le substrat, comme mentionné plus haut, peut être tout substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche. C'est là un des avantages du procédé de l'invention que de ne pas dépendre a priori du substrat et d'être d'une application très générale. En effet, l'étape essentielle où il s'agit d'intercaler une couche, par exemple, d'AlN dans la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, est totalement indépendante du substrat. Les substrats préférés ont été indiqués plus haut.

En outre, le procédé selon l'invention peut indifféremment utiliser n'importe quelle technique de croissance pour le dépôt de la couche tampon, la croissance des dépôts de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, et pour la croissance de la couche intercalaire.

On pourra donc utiliser l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) (« MBE » ou Molecular Beam Epitaxy, en anglais), le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (« MOCVD » ou Metalorganic Chemical Vapour Deposition, en anglais), l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (« HVPE » ou Hydride Vapour Phase Epitaxy, en anglais), pour la croissance de ces couches et dépôts.

De plus, il est possible, grâce au procédé de l'invention, de déposer plusieurs couches intercalaires, par exemple, d'AlN dans la couche de

nitruire de gallium ou de nitruire mixte de gallium et d'un autre métal, c'est-à-dire que, comme on l'a mentionné en g), les étapes d) à f) peuvent être répétées, par exemple, de 1 à 5 fois, conduisant alors  
5 au dépôt de 2 à 6 couches intercalaires.

Le procédé selon l'invention est donc d'une grande flexibilité, aussi bien du point de vue du choix du substrat, que du procédé de croissance des dépôts et couches.

10 Cela n'est pas le cas du procédé de l'art antérieur, tel que décrit dans le document de NIKISHIN et al., car il est bien évident que dans ce procédé la rapidité de la transition de croissance tridimensionnelle/bidimensionnelle de la couche AlN  
15 sera dépendante du substrat et de la technique de croissance utilisés.

En outre, ce procédé ne peut s'appliquer qu'une seule fois à l'interface entre le substrat et la couche tampon d'AlN. Le procédé selon l'invention a  
20 donc l'avantage de pouvoir s'appliquer, se transposer tel quel, lors de l'utilisation, par exemple, de substrats de carbure de silicium au lieu de substrats de silicium, ces substrats de SiC, on l'a vu, s'avèrent être particulièrement bien adaptés aux types de  
25 composants que l'on souhaite réaliser avec les nitrures.

L'invention concerne, en outre, un dispositif électronique et/ou optoélectronique comprenant au moins une couche monocristalline,  
30 épaisse, sans craquelures de nitruire de gallium ou de



nitruire mixte de gallium et d'un autre métal, selon l'invention, telle que décrite ci-dessus.

De tels dispositifs sont, par exemple, les diodes lasers, les transistors capables de fonctionner  
5 à haute fréquence et haute température, les photodétecteurs ultraviolets, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, les diodes électroluminescentes, etc..

L'inclusion, dans ces dispositifs  
10 électroniques, des couches, selon l'invention, améliore grandement les performances, il est, en effet, évident qu'en augmentant l'épaisseur de la couche de nitruire de gallium ou de nitruire mixte de gallium et d'un autre métal, on améliore, à la fois, les propriétés  
15 structurales, optiques et électriques. A titre d'exemple, le seul document à ce jour A. T. SCHREMER, J. A. SMART, Y. WANG, O. AMBACHER, N. C. MacDONALD et J. R. SHEALY, Appl. Phys. Lett. 76, 736 (2000), qui fait état de la réalisation de transistors à base  
20 d'hétérostructures nitrures sur substrat silicium mentionne des valeurs de mobilité comprises entre 600 et 700 cm<sup>2</sup>/Vs, alors qu'en utilisant les couches de l'invention, on obtient des valeurs supérieures à 1 500 cm<sup>2</sup>/Vs à 300 K. Ceci est essentiellement dû au  
25 fait que, dans ce document, on ne peut réaliser de couches supérieures à 0,7 µm, sans éviter la formation de craquelures. Ainsi, les hétérostructures de ce document sont de moins bonne qualité que celles réalisées selon l'invention sur des couches d'au moins  
30 2 µm.

Cet exemple sur l'amélioration des performances concerne les transistors, mais en réalité, quelle que soit l'application, les dispositifs qui seront réalisés à partir des couches épaisses, selon  
5 l'invention, auront de meilleures caractéristiques que ceux réalisés sur des couches fines, tout simplement parce que plus l'on s'éloigne de l'interface avec le substrat, plus le matériau épitaxié est de bonne qualité.

10 L'invention va maintenant être décrite de manière plus précise, dans la description détaillée qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, faite en référence aux dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 est un graphique qui  
15 schématise pour des dépôts et croissances par MBE, les différentes étapes du procédé de l'invention, en donnant la température T (°C), en fonction du temps t (minutes), au cours de ces étapes ;

- la figure 2 présente en coupe schématique  
20 une couche de GaN selon l'invention ;

- les figures 3A et 3B sont des photographies au microscope optique d'une couche de GaN de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ne comprenant pas de couche intercalaire (non conforme à l'invention), et d'une  
25 couche de GaN de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur comprenant une couche intercalaire (conforme à l'invention) ;

- les figures 4B et 4A sont respectivement des spectres de photoluminescence et de réflectivité obtenus avec du GaN d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  sans couche  
30 intercalaire (non conforme à l'invention) et une couche de GaN de même épaisseur comprenant une couche

intercalaire (conforme à l'invention). En ordonnées sont portées des unités arbitraires (u.a) et en abscisses est portée l'énergie des photons E (eV).

Le procédé selon l'invention et les couches de l'invention, sont décrits dans ce qui suit.

Les substrats utilisés sont de préférence des « wafers » (ou galettes) de silicium orientés suivant le plan (111).

Avant de commencer la croissance, de la couche proprement dite, la couche d'oxyde natif qui recouvre le substrat de silicium est évaporée in situ dans la chambre de croissance par des recuits thermiques rapides, par exemple, jusqu'à 950°C : il s'agit là de l'étape dite de « désoxydation » (étape 0), cette étape n'est pas représentée sur la figure 1.

On débute ensuite le procédé selon l'invention (à l'instant 0, sur la figure 1). La température du substrat est fixée généralement à, par exemple, 600°C et la surface du silicium est exposée pendant quelques secondes (à savoir généralement de 2 à 10 secondes à de l'ammoniac (étape 1).

La température du substrat est ensuite augmentée généralement jusqu'à environ 830°C. Après avoir ramené la température du substrat généralement à 600°C une monocouche atomique d'aluminium est déposée (étape 2).

On initie alors la croissance de la couche tampon généralement d'AlN en augmentant la température à 900°C (étape 3).

Notons que le procédé, décrit ici, est le procédé EJM ou « MBE » (Epitaxie par Jets Moléculaires).

Après un dépôt de 1 à 10 nanomètres, par exemple d'une durée de 30 minutes de couche tampon, la croissance est arrêtée et la température est descendue généralement jusqu'à 780°C. La croissance de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est réalisée à cette température sur la couche tampon, par exemple, d'AlN (étape 4).

La croissance de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est interrompue généralement après dépôt d'une épaisseur de 100 à 300 nm (par exemple 250 nm sur la figure 1) et la température est portée généralement à 900°C pour effectuer la croissance d'une couche intercalaire d'AlN, dans le cas où la couche tampon et la couche intercalaire sont toutes deux constituées d'AlN. Cette couche intercalaire a généralement une épaisseur de 100 à 300 nm.

Après la croissance de cette couche intercalaire, on abaisse de nouveau la température généralement à 780°C, comme précédemment, pour relancer la croissance de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal jusqu'à l'épaisseur finale désirée (étape 6) qui est généralement de 2 à 5  $\mu\text{m}$ .

Il est à noter que les différents paramètres, tels que température, durée, réactifs utilisés, etc.,... des étapes de dépôt et de croissance des couches tampon, intercalaires, de GaN ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, ainsi que, par

exemple, du traitement de surface du substrat sont connus et/ou peuvent être facilement déterminés par l'homme du métier. Les valeurs données plus haut le sont donc à titre indicatif.

5            La figure 1, déjà mentionnée, schématise les différentes étapes du procédé selon l'invention, après désoxydation du substrat, tandis que la figure 2 présente une coupe schématique de la structure de la couche selon l'invention, ainsi réalisée : avec un  
10 substrat (21), par exemple, en Si (111), une couche tampon, par exemple, en AlN (22) et une couche de GaN (23), dans laquelle se trouve intercalée une couche d'AlN (24).

15            L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

#### Exemple 1

20            Dans cet exemple, on prépare, par épitaxie par jets moléculaires (EJM) sur un substrat en silicium, une couche de GaN de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, conforme à l'invention, c'est-à-dire avec une couche intercalaire d'AlN d'épaisseur 250  $\mu\text{m}$ .

25            On chauffe sous ultra-vide le substrat de silicium pendant une dizaine d'heures autour de 600°C pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de 950°C, afin d'enlever la  
30 couche d'oxyde de silicium qui se trouve en surface. Puis, on abaisse la température à environ 600°C pour

exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.

Ensuite, on porte la température à 820°C et on l'abaisse de nouveau autour de 600°C. A cette  
5 température, on dépose une monocouche d'aluminium (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on augmente la température à 650°C. A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN).  
10 Pendant les deux premières minutes, on augmente progressivement la température pour atteindre une température de l'ordre de 900°C et on garde cette température pour faire croître les 5 nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos  
15 conditions de croissance). Une fois la couche tampon terminée, on abaisse la température autour de 780°C et on lance la croissance de nitrure de gallium (GaN). On fait croître une couche de GaN de 250 nanomètres (soit environ 15 minutes dans nos conditions de croissance).  
20 Une fois ces 250 nm réalisés, on lance la croissance de la couche d'AlN intercalaire. Le début de la croissance se fait à 780°C, mais on augmente rapidement la température à 900°C (la montée en température dure 2 minutes). L'épaisseur de la couche  
25 d'AlN intercalaire fait 250 nm (soit environ 2 heures dans nos conditions de croissance). Une fois cette couche terminée, on abaisse la température autour de 780°C et on lance la croissance de la couche de GaN d'épaisseur 2 micromètres soit environ 2 heures.

Exemple 2 (comparatif)

Dans cet exemple, on prépare, par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) à des fins de comparaison, une couche de GaN de même épaisseur que celle de l'exemple 1 ( $2\text{ }\mu\text{m}$ ), dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, mais en omettant la couche intercalaire d'AlN.

On chauffe sous ultra-vide le substrat de silicium pendant une dizaine d'heures autour de  $600^{\circ}\text{C}$  pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de  $950^{\circ}\text{C}$ , afin d'enlever la couche d'oxyde de silicium, qui se trouve en surface. Puis, on abaisse la température à environ  $600^{\circ}\text{C}$  pour exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.

Ensuite, on porte la température à  $820^{\circ}\text{C}$  et on l'abaisse de nouveau autour de  $600^{\circ}\text{C}$ . A cette température, on dépose une monocouche d'aluminium (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on augmente la température à  $650^{\circ}\text{C}$ . A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN). Pendant les deux premières minutes, on augmente progressivement la température pour atteindre une température de l'ordre de  $900^{\circ}\text{C}$  et on garde cette température pour faire croître les 5 nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos conditions de croissance). Une fois la couche tampon terminée, on abaisse la température autour de  $780^{\circ}\text{C}$  et

on lance la croissance de la couche de GaN d'épaisseur 2 micromètres, soit environ 2 heures.

L'observation des couches préparées dans les exemples 1 et 2 au microscope optique (clichés des figures 3A et 3B) à un grossissement de  $\times 100$  montre que la couche de GaN réalisée sans la couche d'AlN intercalaire (exemple 2, figure 3A, comparative, non conforme à l'invention) est complètement craquée alors que la couche de GaN réalisée avec la couche intercalaire (exemple 1, figure 3B, conforme à l'invention) est, continue, totalement exempte de craquelures.

### 15                    Exemple 3

Dans cet exemple, on prépare par épitaxie par jets moléculaires, dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, une couche de GaN de un micromètre d'épaisseur, conforme à l'invention, c'est-à-dire avec une couche intercalaire d'AlN de 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

On chauffe sous ultra-vide le substrat de silicium pendant une dizaine d'heures autour de  $600^{\circ}\text{C}$  pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de  $950^{\circ}\text{C}$ , afin d'enlever la couche d'oxyde de silicium, qui se trouve en surface. Puis, on abaisse la température à environ  $600^{\circ}\text{C}$  pour exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.



Ensuite, on porte la température à 820°C et on l'abaisse de nouveau autour de 600°C. A cette température, on dépose une monocouche d'aluminium (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on  
5 augmente la température à 650°C. A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN). Pendant les deux premières minutes, on augmente progressivement la température pour atteindre une  
10 température de l'ordre de 900°C et on garde cette température pour faire croître les cinq nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos conditions de croissance). Une fois la couche tampon terminée, on abaisse la température autour de  
15 780°C et on lance la croissance de nitrure de gallium (GaN). On fait croître une couche de GaN de 250 nanomètres (soit environ 15 minutes dans nos conditions de croissance).

Une fois ces 250 nm réalisés, on lance la  
20 croissance de la couche d'AlN intercalaire. Le début de la croissance se fait à 780°C, mais on augmente rapidement la température à 900°C (la montée en température dure 2 minutes). L'épaisseur de la couche d'AlN intercalaire fait 250 nm (soit équivalent à  
25 environ 2 heures dans nos conditions de croissance). Une fois cette couche terminée, on abaisse la température autour de 780°C et on lance la croissance de la couche de GaN d'épaisseur 1  $\mu$ m soit équivalent à environ 1 heure.

Exemple 4 (comparatif)

On prépare, à des fins de comparaison, une couche de GaN de même épaisseur que celle de l'exemple 3 (1  $\mu\text{m}$ ) dans les mêmes conditions que l'exemple 3, mais en omettant la couche intercalaire d'AlN.

On chauffe sous ultra-vide le substrat de silicium pendant une dizaine d'heures autour de 600°C pour le dégazer. Puis, on l'introduit dans la chambre de croissance et on le porte rapidement à une température de l'ordre de 950°C, afin d'enlever la couche d'oxyde de silicium, qui se trouve en surface. Puis, on abaisse la température à environ 600°C pour exposer la surface de silicium pendant 2 secondes au flux d'ammoniac.

Ensuite, on porte la température à 820°C et on l'abaisse de nouveau autour de 600°C. A cette température, on dépose une monocouche d'aluminium (équivalent à un dépôt de 10 secondes), puis on augmente la température à 650°C. A cette température, on envoie simultanément l'ammoniac et l'aluminium pour faire la couche tampon de nitrure d'aluminium (AlN). Pendant les deux premières minutes, on augmente progressivement la température pour atteindre une température de l'ordre de 900°C et on garde cette température pour faire croître les cinq nanomètres d'AlN de la couche tampon (soit environ 20 minutes dans nos conditions de croissance). Une fois la couche tampon terminée, on abaisse la température autour de 780°C et on lance la croissance de la couche de GaN

d'épaisseur 1 micromètre soit équivalent à environ 1 heure.

Afin de quantifier la contrainte présente  
5 dans les couches de GaN, on a combiné des expériences  
de photoluminescente et de réflectivité réalisées sur  
les couches des exemples 3 et 4. Ces expériences sont  
classiquement utilisées en physique des  
10 semi-conducteurs pour déterminer avec précision l'état  
de contrainte des matériaux. Les spectres obtenus sur  
les deux couches de GaN d'égale épaisseur (1  $\mu\text{m}$ ), l'une  
réalisée sans la couche intercalaire (exemple 4) et  
l'autre réalisée avec la couche intercalaire d'AlN  
(exemple 3), sont présentés sur les figures 4B et 4A.  
15 L'analyse de ces spectres (il s'agit de déterminer  
précisément la bande interdite du matériau GaN par la  
position en énergie de l'exciton libre A) montre que la  
couche de GaN obtenue sans la couche intercalaire d'AlN  
est en extension alors que la couche de GaN obtenue  
20 avec la couche intercalaire d'AlN est relaxée.

REVENDECATIONS

1. Couche monocristalline, épaisse, sans craquelure, de nitrure de gallium ou de nitrure mixte  
5 de gallium et d'un autre métal, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit substrat étant recouvert d'une couche tampon ; dans laquelle au moins une couche d'un matériau présentant un désaccord de paramètre de maille  
10 avec ledit nitrure de gallium ou ledit nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est intercalée dans la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.
2. Couche selon la revendication 1, dans  
15 laquelle le paramètre de maille du matériau de la couche intercalaire est inférieur au paramètre de maille du nitrure de gallium ou du nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.
3. Couche selon la revendication 1, dont  
20 l'épaisseur est supérieure ou égale à 2  $\mu\text{m}$ .
4. Couche selon la revendication 3, dont l'épaisseur est de 2 à 5  $\mu\text{m}$ .
5. Couche selon la revendication 1, dans  
laquelle le nitrure mixte de gallium et d'un autre  
25 métal est choisi parmi les nitrures mixtes de gallium avec l'aluminium ou l'indium.
6. Couche selon la revendication 1, dans laquelle le substrat est choisi parmi les substrats en silicium et en carbure de silicium.
- 30 7. Couche selon la revendication 1, dans laquelle la couche tampon est une couche d'AlN.

8. Couche selon la revendication 1, dans laquelle la couche intercalaire est une couche d'AlN.

9. Couche selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle l'épaisseur de la  
5 couche intercalaire est de 100 à 300 nm.

10. Couche selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant de 1 à 5 couches intercalaires.

11. Procédé pour la préparation d'une  
10 couche monocristalline, épaisse, sans craquelure, de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, sur un substrat susceptible d'occasionner des contraintes extensives dans la couche, ledit procédé comprenant les étapes successives  
15 suivantes :

a) exposition éventuelle de la surface du substrat chauffé à de l'ammoniac ;

b) dépôt d'une monocouche atomique d'aluminium ;

20 c) dépôt d'une couche tampon ;

d) croissance d'un dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;

e) interruption de la croissance du dépôt  
25 de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;

f) croissance d'une couche intercalaire d'un matériau présentant un désaccord de paramètre de maille avec le nitrure de gallium ou le nitrure mixte  
30 de gallium et d'un autre métal ;

g) répétition éventuelle des étapes d) à f) ;

h) poursuite de la croissance du dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal jusqu'à l'épaisseur finale souhaitée de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal ;

i) refroidissement du substrat et de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'épaisseur finale de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est supérieure ou égale à 2  $\mu\text{m}$ .

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'épaisseur finale de la couche de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal est de 2 à 5  $\mu\text{m}$ .

14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le nitrure mixte de gallium est choisi parmi les nitrures mixtes de gallium avec l'aluminium ou l'indium.

15. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le substrat est choisi parmi les substrats en silicium et en carbure de silicium.

16. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la couche tampon est une couche d'AlN.

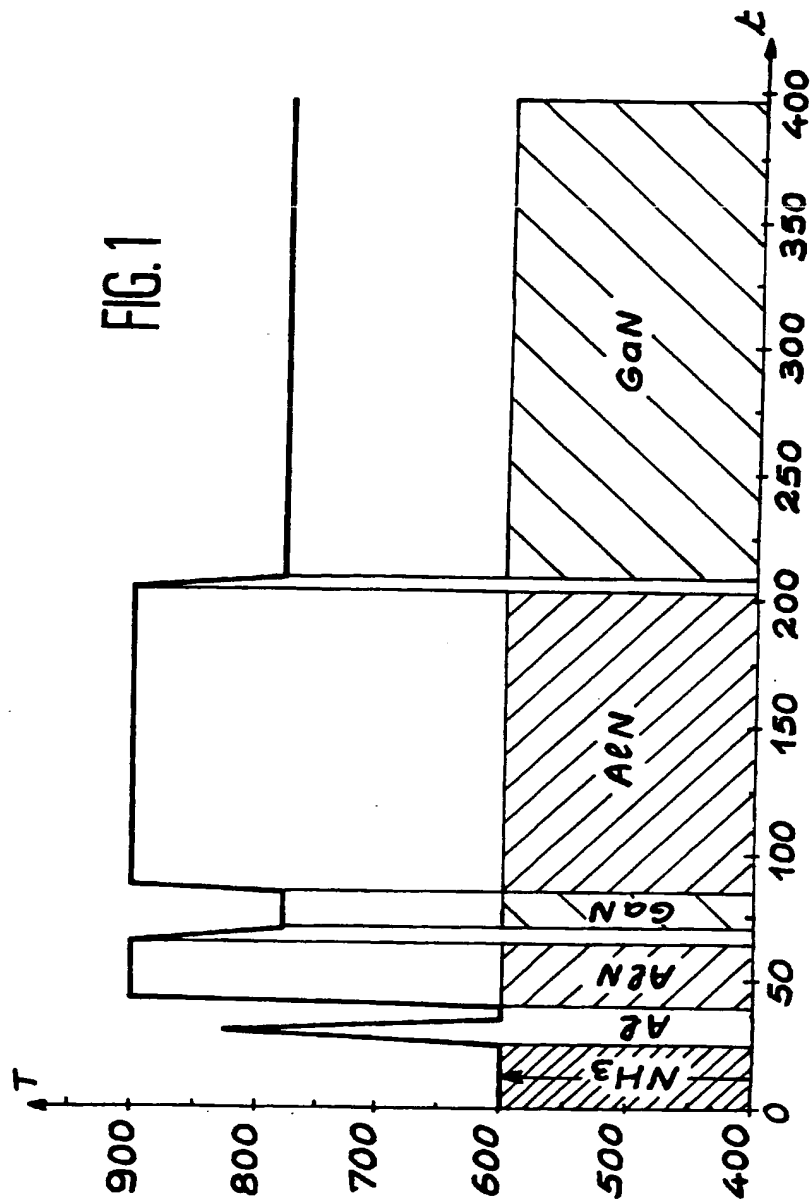
17. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la couche intercalaire est une couche d'AlN.

18. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'épaisseur de la couche intercalaire est de 100 à 300 nm.

19. Procédé selon la revendication 11, dans lequel les étapes d) à f) sont répétées de 1 à 5 fois.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, dans lequel le dépôt de la couche tampon, la croissance ou dépôt de nitrure de gallium ou de nitrure mixte de gallium et d'un autre métal, et la croissance de la couche intercalaire sont réalisés par Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE), Dépôt Chimique en Phase Vapeur d'Organométalliques (MOCVD) ou Epitaxie en Phase Vapeur par la Méthode aux Hydrures (HVPE).

21. Dispositif électronique ou optoélectronique comprenant au moins une couche selon l'une des revendications 1 à 10.





2 / 4

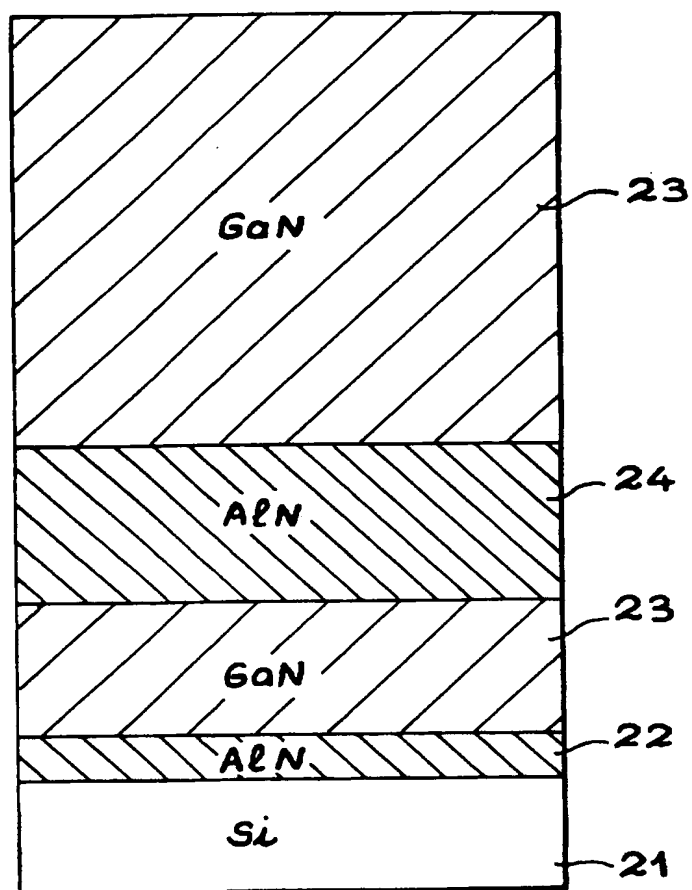


FIG. 2

3 / 4

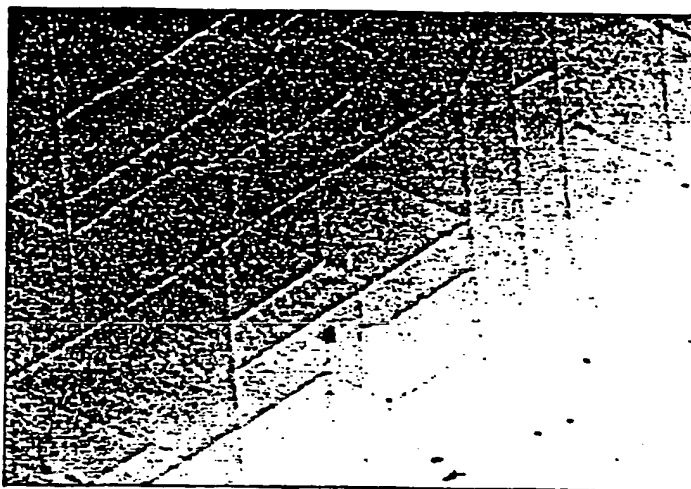


FIG. 3 A

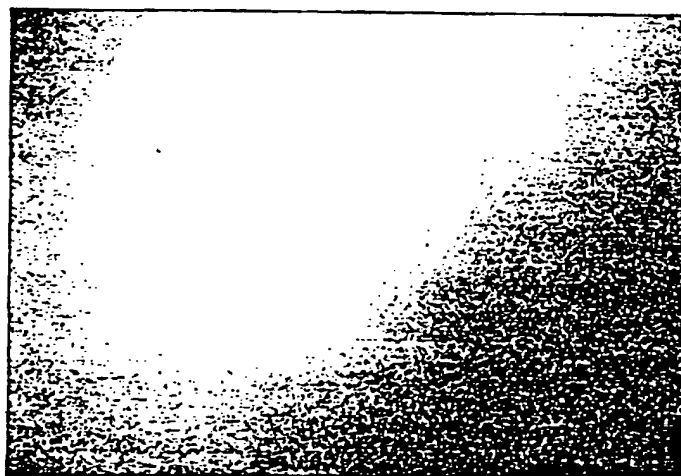


FIG. 3 B

4 / 4

FIG. 4 A

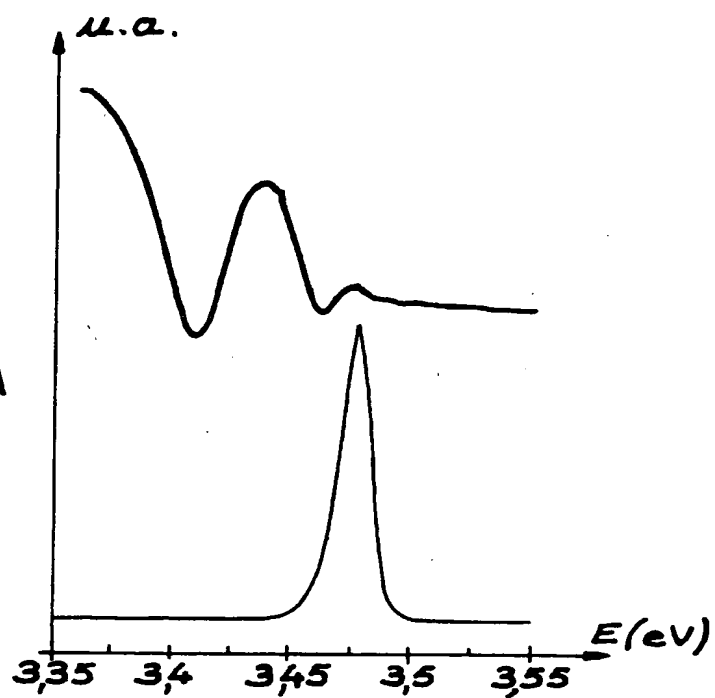
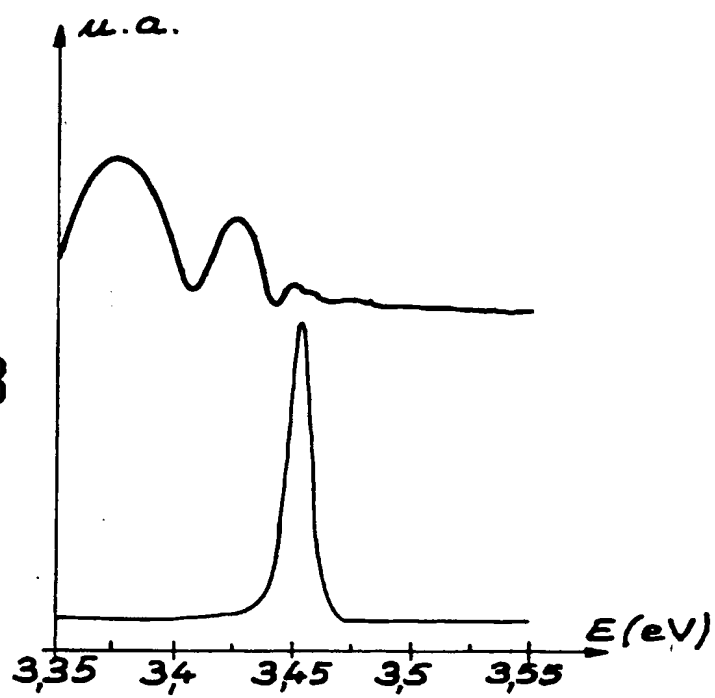


FIG. 4 B





# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2810159

N° d'enregistrement  
nationalFA 592644  
FR 0007417

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 00 25353 A (AKASAKI ISAMU ; AMANO HIROSHI (JP); IWAYA MOTOAKI (JP); TAKEUCHI TE) 4 mai 2000 (2000-05-04) * figure 6 * * page 3, ligne 30 - page 4, ligne 29 * * page 8, ligne 32 - page 9, ligne 10 * * page 13, ligne 7 - ligne 11 *	1-21	H01L29/04 H01L33/00 H01L21/20
X	WO 00 16378 A (ZHANG XIONG ; CHUA SOO JIN (SG); UNIV SINGAPORE (SG)) 23 mars 2000 (2000-03-23) * figure 2 * * page 2, ligne 30 - page 3, ligne 25 *	1-3,5-8, 10,21	
A		11-20	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 mars 1998 (1998-03-31) & JP 09 312546 A (KYOCERA CORP), 2 décembre 1997 (1997-12-02) * abrégé *	1,2,6,8	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 novembre 1997 (1997-11-28) & JP 09 199759 A (TOYODA GOSEI CO LTD; AKASAKI ISAMU; AMANO HIROSHI), 31 juillet 1997 (1997-07-31) * abrégé *	1,2,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) H01L
-/-			
Date d'achèvement de la recherche 22 mars 2001		Examineur Le Meur, M-A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**INPI**  
INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**N° d'enregistrement  
national**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D, A	<p>NIKISHIN S A ET AL: "HIGH QUALITY GAN GROWN ON SI(111) BY GAS SOURCE MOLECULAR BEAM EPITAXY WITH AMMONIA" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 75, no. 14, 4 octobre 1999 (1999-10-04), pages 2073-2075, XP000875612 ISSN: 0003-6951</p> <p>* le document en entier *</p>	11-20	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 mars 2001		Le Meur, M-A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		..... & : membre de la même famille, document correspondant	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**